

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **64-004699**(43)Date of publication of application : **09.01.1989**

(51)Int.Cl.

C11D 17/00
A47L 15/00
C11D 7/60
// (C11D 7/60
C11D 7:10
C11D 7:16
C11D 7:14
C11D 7:54
C11D 7:06)

(21)Application number : **63-143449**(71)Applicant : **UNILEVER NV**(22)Date of filing : **10.06.1988**

(72)Inventor : **ELLIOTT DAVID L**
CHRISTIANO STEVEN PATRICK
LANG DAVID J
SISCO ROSEMARY M

(30)Priority

Priority number : **87 62521** Priority date : **12.06.1987** Priority country : **US****(54) LIQUID DETERGENT COMPOSITION FOR DISH WASHING MACHINE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the compsn. which contains a thickening system contg. a water-soluble polymer, swellable clay and polyvalent cation, a chlorine source, an alkaline source and a builder, has specific properties, facilitate the distribution operation of suitable ratios and averts caking and dust.

CONSTITUTION: This aq. thixotropic liquid compsn. for dish washing contains (A) the thickening system contg. the water-soluble synthesize polymer [e.g. poly(meth)acrylic acid and its salt, etc.] and the swellable clay and further the polyvalent cation (e.g. aluminum ion, etc.), (B) an effective amt. of the chlorine source (e.g. sodium hypochlorite, etc.)m (C) the alkaline source (e.g. sodium hydroxide, etc.), of the amt. sufficient for obtaining a pH of at least 10.5 and (D) the builder (e.g. sodium tripolyphosphate, etc.), and has a yield point of about 30 to 100 pascals at 25°C. The distribution operation of the adequate amts. of the compsn. is much easier with this compsn. than the more general detergent compsns. in a powder or granular form. The compsn. has the advantage in that the caking and dust are averted and the solubility is higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-4699

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月9日

C 11 D 17/00
A 47 L 15/00
C 11 D 7/60

7614-4H
8307-3B
7614-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全15頁)

⑮ 発明の名称 皿洗い機用液体洗剤組成物

⑯ 特 願 昭63-143449

⑰ 出 願 昭63(1988)6月10日

優先権主張 ⑱ 1987年6月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 062521

㉑ 発 明 者 デイビッド・レロイ・ アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー、ホーソーン、アー
エリオット リントン・アベニュー・16

㉒ 発 明 者 スタイブソン・パトリ アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー、メイプルウッド、
ツク・クリステイアノ エセツクス・アベニュー・22

㉓ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム オランダ国、ロッテルダム、バージミースターズ・ヤコブ
ローゼ・ベンノートシ プレーン・1
ヤーブ

㉔ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

皿洗い機用液体洗剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 自動皿洗い用水性チキソトロピー液体組成物であって、

a) 水溶性合成ポリマーと膨潤性クレーとを含む増粘系、

b) 有効量塩素源、

c) 少なくとも約10.5のpHを得るのに十分な量のアルカリ源、及び

d) ビルダー

を含み、25℃で約30～100バスカルの降伏点を有し、前記増粘系が更に多価陽イオンも含むことを特徴とする組成物。

(2) 前記多価陽イオンが Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 及びこれらの混合物の中から選択される特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) 下記の組成、

| | |
|---|-----------|
| 膨潤性クレー | 1～4% |
| 水溶性カルボキシルポリマー | 1～3% |
| 多価金属イオン | 0.01～1.0% |
| トリポリリン酸ナトリウム | 15～30% |
| 炭酸ナトリウム | 0～15% |
| ケイ酸ナトリウム (1.0～3.25:1の重量比の SiO_2/H_2O) | 5～15% |
| 次亜塩素酸ナトリウム | 0.1～2.0% |
| 水酸化ナトリウム | 1～2.5% |
| 界面活性剤 | 0～3.0% |
| 脱泡剤 | 0～0.5% |
| アジュバント | 0～5% |

を有し、25℃で約30～100バスカルの降伏点を有する自動皿洗い用水性チキソトロピー液体組成物。

(4) 皿を自動皿洗い機中で特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の組成物の水溶液と接触させることからなる皿の洗浄方法。

(5) 特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の自動皿洗い機用水性ベース液体組成物の製造方法であって、

a) 水溶性合成ポリマーと膨潤性クレーと多価陽イオンとを、過度の電解質を存在させずに水中で組み合わせることによって水性ベース分散状増粘用マトリクスを調整し、

b) 前記マトリクスにビルダーを加えて最終スラリーを形成し、

c) 前記スラリーを冷却し、且つ

d) 有効塩素量¹⁾を前記スラリーと組み合わせる

諸ステップを含む方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は皿、コップ及び料理器具から汚れを落とすために使用される液体自動皿洗い洗剤組成物に係わる。本発明はより特定のには、膨潤性クレーと水溶性ポリマーと多価陽イオン源とからなる

-3-

的分離及び凝離、即ち脱混合理象に対する実質的な安定性にある。また、組成物が低剪断速度で高い粘性を示すようにすれば液体が物理的に安定し、活性成分の分離が回避される。

物理的な安定性は、懸濁系又は増粘系を用いて液体の流動学的特性を改善すれば得られる。このような系は、ビルダー入り液体洗剤中に見られる高イオン強度条件下で、低剪断速度で粘度を維持するという典型的機能をもつ。これらの系を製造するための物質は当該組成物のその他の成分、特に塩素漂白剤又は次亜塩素酸塩イオンに対して、イオンが安定する高いpHで化学的に適合するようなものでなければならない。

更に別の条件として、液体皿洗い洗剤は現在入手可能な皿洗い機に適合するようなものでなければならない。最も一般的な家庭用皿洗い機は、粉末又は顆粒状固体洗剤を収容するように設計された洗剤カップを使用して、特定の洗浄サイクルに

構造系を次亜塩素酸塩漂白剤及び他の一般的な自動皿洗い機用洗剤成分と共に含む前述のごとき組成物、並びにその製造方法に係わる。

家庭用自動皿洗い機で液体洗剤組成物を使用すると、より一般的な粉末又は顆粒形態の洗剤組成物を使用した場合に比べて幾つかの利点が見られる。即ち、組成物の適量分配操作が著しく容易になる、塊の形成即ち「ケーキング」及びダストが実質的に回避される、溶解性がより高い、等の利点である。

しかしながら、満足のいく液体洗剤組成物は特定の条件を満たさなければならない。第1の条件としてこの液体組成物は、活性成分が各用量毎に最適に組合わされた状態で洗い物に送給されるように、諸成分を実質的に均質に混合した混合物でなければならない。そのために通常の組成物では、使用前に液体を振って成分を再混合する必要がある。適度な製品の第2の条件は、活性成分の物理

-4-

合わせて洗剤を供給するようになっている。前記カップは低粘度の液体を収容するには設計されていない。従って、自動皿洗い用組成物即ち洗剤として使用するための液体は必ず、洗浄前のサイクルの間にかかなりの量の洗剤が皿洗い機内に溜れるという現象を回避すべく、カップ内に効果的に保持されるように十分に高い粘性を有する必要がある。洗剤が過度に溜れると洗浄サイクルでの用量が減少し、洗浄の性能に悪影響が及び得る。この液体は貯蔵状態では、即ち洗剤用カップ内に存在する間は粘性が高い方が好ましいが、それと同時に、容器からの適量分配が容易に行えるようなものでもなければならない。従って、剪断応力を加えたときには粘度が低下し、剪断応力を除くと粘度が時間と共に増加するような液体が好ましい。この性状はチキソトロピーと称され、液体皿洗い洗剤にとって望ましいものである。容器を圧縮するか又は振ることによって容器内の液体を攪

拌すると、剪断減粘性動作を開始するのに十分な剪断歪が得られ、容器から適量分配される液体の流動性が増加する。流動特性を最適化すれば、容易に流出し得る液体、又は過剰な流出を阻止するか又は最小限に留めるのに十分な粘性をより大きな剪断速度で維持する液体が得られる。この液体はまた、分配カップから皿洗い機に大量に漏れることがないように、分配後に構造又は粘性を迅速に回復するようなものでなければならない。

GB 2 184 350には、水含有アルカリ金属トリポリリン酸塩からなる水相と、クレーからなる増粘剤と、塩素系漂白化合物と水溶性ポリマーカルボン酸、例えばポリアクリル酸ナトリウムとを含む液体自動皿洗い用生成物が開示されている。GB 2 176 495には、クレーで増粘し、長鎖脂肪酸の多価金属塩、例えばトリステアリン酸アルミニウムで安定化した液体が開示されている。

膨潤性クレーと水溶性合成ポリマーと多価陽イ

-7-

する安定性が増加して、適切な量の活性成分を皿洗い機の洗浄サイクルに合わせて送給する操作の信頼性が増加するため、洗剤の性能が向上し得る。

本発明は、増粘系と塩素源とアルカリ源とビルダーとを含み、前記増粘系が水溶性合成ポリマーと膨潤性クレーと多価陽イオンとを含む皿洗い機用水性液体洗剤組成物に係わる。この組成物は25℃で約5~150バスカルの降伏点を有する。

膨潤性クレーと水溶性合成ポリマーと多価陽イオンとの間に生じる好ましい相互作用は、液体の降伏点と低剪断粘性とを増加させるという利点をもたらす。この成分の組合わせによって得られる構造系の改善により、性能上の利点も幾つか得られる。

アルミニウム(III)又はクロム(III)のごとき多価陽イオンを添加すると、自動皿洗い用液体の流動学的特性が、ポリマーのみ、クレーのみ又はポリマーとクレーとの組合わせを構造系として含む

源とからなる構造系を含む次亜塩素酸塩含有液体自動皿洗い用洗剤組成物は、当業界の問題を実質的に最小限まで軽減せしめることが判明した。このような成分の組合わせを使用すると、理論的には成分間に生じる相互作用に起因して、製品の流動学的特性に好結果がもたらされる。この好ましい相互作用は見掛け粘度の増加(450sec⁻¹以下の剪断速度で)、及び降伏点の上昇となって現れる。当業界ではクレー、ポリマー又はこれらを相互に組合わせたものを含む様々な種類の構造系が開示されているが、これらの構造系は完全に満足のいくものではない。

本発明の構造系では降伏点の大幅な上昇及び次亜塩素酸塩に対する大きな安定性が観察されるため、前述のごとき成分の組合わせはより一層望ましいものといえる。

組成物の流動学的特性が改善されると、この組成物がカップ内により良く保持され且つ分離に対

-8-

液体に比べて向上する。その結果、降伏点が増し且つ低剪断速度及び高剪断速度の両方で粘性が増加する。このような成分の組合わせを使用すれば、貯蔵時の液体の物理的分離又は凝離に対して実質的に十分な安定性が得られる。その結果より均質な生成物が得られ、洗浄成分が最適混合状態で皿洗い機に適量分配される。これに対し、物理的安定性が低いと、液面方向への流動層の分離と底部への固体の凝離によって層別液が形成され得る。物理的に分離した液体は容器を激しく振ることによって再混合できるが、これは完全に好ましい方法とはいえない。ポリマーをクレー及び多価金属イオンと共に使用すると分離及び離液に対する安定性が得られる。

本発明による前述のごとき成分の組合わせはまた、自動皿洗い用液体の降伏点を上昇させる。洗浄状態での洗剤用カップによる保持性は、降伏点の高い液体の方が大きい。このような保持性は製

品の洗浄性能に関係する。というのも、この保持性が洗浄サイクルに合わせて皿洗い機に送給される洗剤量の正確さを制御するからである。本発明では自動皿洗い用液体洗剤で使用される不溶性無機クレーの量を低下させて望ましい降伏点を与えることができる。クレーのみを精造系とする液体は、十分な量のクレーを使用すれば高い降伏点を得ることができる。しかしながら、不溶性無機クレー又はシリカの存在はガラスの汚点及び膜形成に関して悪効果を示す。前述のごとき成分の組合わせによる本発明の精造系は、このような組合わせにしなければ得られないような降伏点を得られるという点で、合成ポリマーのみを精造系とする組成物より有利である。例えばポリアクリル酸塩を唯一の精造系物質として含む液体は降伏点をもたないと思われ、従ってカップ内での保持性が極めて低い。

当業者に公知の生物的重合体は次亜塩素酸塩と

-11-

ラー種よりかなり高いのが普通である。クレー／ポリマー／多価イオンの組合わせからなる精造系を使用すれば、クレーの使用量を節減することができる。従って、ポリマー／多価イオンの組合わせはクレーより安いことから、コストを余り上げずに高純度の白色クレーを使用することができる。あるいは、より廉価なオフカラーのクレーを使用してもよい。ポリマー及び多価イオンと組み合わせて使用する場合にはクレー濃度を低下させなければならないからである。

本発明の精造系は、低剪断速度属性(物理的安定性及びカップ内保持性)及び分配時の中剪断速度流動性状に関して最適の流体流動性を生じさせることができる。この精造系は1つ以上の成分からなるため、クレー含量をポリマー含量又は陽イオン濃度にかかわらず変更することができる。従って、液体の流動学的特性を一成分又は二成分の精造系より簡単に最適化することができる。

-13-

容易に反応するが、次亜塩素酸塩に対するこのような化学的不安定性は場合によっては液体の粘度を低下させ得る。多価金属陽イオン及びアクリル酸ホモポリマーを膨潤性クレーと組合わせたものを精造系とし且つ次亜塩素酸塩も含む液体は流動学的に安定していることが判明した。ポリアクリル酸塩又は改質ポリアクリル酸塩のような合成ポリマーをクレー及び適当な多価金属陽イオンと共に使用すると、多価イオン、合成ポリマー及び膨潤性クレーの組合わせが次亜塩素酸塩に対してより小さい反応性を示すことから、精造系に許容し得る程度に良好な化学的安定性が与えられる。

前述のごとき本発明の成分の組合わせは性能及び費用効果の高い精造系を構成する。大量に入手できる膨潤性クレーの色彩はオフホワイトから褐色系又は黄色までの範囲に及ぶ。色彩が重要な要因の1つとなる消費製品では白色クレーを使用することが好ましい。高純度の白色クレーはオフカ

-12-

本発明の液体自動皿洗い用洗剤はスラリー状ペーストの形態を有する。このチキソトロピー物質はカップ及び回転子感知精造をもつ回転粘度計(Haake Rotovisco RV100)で測定される降伏点を有する。測定は $15\text{sec}^{-1}/\text{min}$ の直線増加剪断速度で行う。本発明では降伏点を、応力対剪断速度曲線が最初に直線性からそれる時の応力レベルとして測定する。

本発明の液体は25℃で約5～150パスカル又はそれ以上の降伏点を示す。この降伏点は、プロセス及び容器からの分配を容易にするため、25℃で30～100パスカルが好ましく、最も好ましくは約40～80パスカルである。この液体洗剤は、分配及びプロセスを容易にするために、25℃及び 21s^{-1} で約0.1～15パスカル秒、より好ましくは1～9パスカル秒、最も好ましくは1.5～5パスカル秒の粘度を有する必要がある。

精造系の膨潤性クレーはスメチック状態のクレー

-710-

-14-

一状無機物質である。このクレーは天然又は合成のものであってよく、ジオクタヘドラル又はトリオクタヘドラルのタイプであってよい。本発明で使用し得る天然クレーの具体例としては、モンモリロナイト、ヘクトライト(hectorites)、ノントロナイト(nontronites)、ベイジライト(beidilites)、サポーナイト及びサウコナイト(sauconites)が挙げられる。この種の物質はCalwhite GP及びThixagelの名称(Southern Clay社の商標)で市販されている。Laponite(Laporte Industries社の商標)のような合成クレーを使用してもよい。スメクタイトタイプのクレーは好ましくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属交換形態を有し、白色か又は最も好ましくは高純度の白色である。ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩又は当業者に公知の他の高分子電解質のようなしゃく解剤を使用することもできる。このクレーの含量は最終製品の0.1~15重量%、好ましくは約1~5重量%、最

-15-

は次亜塩素酸塩に対して安定したタイプのものでなければならず、最も好ましいのはポアクリル酸塩及びポリメタクリル酸塩である。このポリマーは、不飽和モノマー、化学反応開始剤、停止剤、又は界面活性剤の含量が最小限であるような純度を有する必要がある。前記成分はいずれも次亜塩素酸塩の分解速度を促進する。組成物中の前記ポリマーの含量は約0.05~8重量%、好ましくは1~4重量%、最も好ましくは約1~3重量%にする。ポリマー濃度を過度に高くするとガム状態(gummines)が生じ、粘度が著しく高くなる。ポリマーの分子量が過度に高いと、曳糸性の極めて高い粘液糖の流動特性をもつ液体が形成され得る。

可溶性又は可溶化多価陽イオンの源は増粘系の第3の成分であり、好ましくは無機塩化物、硫酸塩等を使用する。三価陽イオン(M^{3+})、例えばアルミニウム(III)、クロム(III)及び鉄(III)並びに二価陽イオン(M^{2+})もしくはそれより大きい価

も好ましくは約1~4重量%である。他の固体を高い含有率で含む組成物にクレーを過剰量使用すると、粘度が好ましい範囲をかなり上回り得る。

使用するポリマーは合成タイプであり水溶性でなければならない。このポリマーはまた陰イオン系であるのが好ましい。使用し得るポリマーの具体例としては、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩のごとき水溶性カルボキシルポリマー、アクリル酸又はメタクリル酸とアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルのごときコモノマーとのコポリマー、並びにポリマレイン酸及びその塩が挙げられる。好ましい塩はアルカリ金属塩、例えばナトリウムである。これらのポリマーは80,000~約2,000,000又はそれ以上の重量平均分子量を有し得る。好ましい分子量は80,000~500,000、最も好ましい分子量は100,000~300,000である。これらのポリマーは酸形態又は中和した状態で使用し得る。これらのポリマー

-16-

の陽イオンを使用してもよい。このイオン源は組成物中に約0.01~3重量%、より好ましくは0.01~2重量%、最も好ましくは0.01~1.0重量%存在させる。金属イオンの具体例としては下記のもの

| 番号 | 具体例 |
|-------|-------------|
| IIA | バリウム |
| IYA | チタン、ジルコニウム |
| VIA | クロム |
| VIIA | マンガン |
| VIIIA | 鉄、コバルト、ニッケル |
| IB | 銅 |
| IIB | 亜鉛 |
| IIIB | アルミニウム |
| IVB | スズ |

しかしながらこれらの金属イオンのうちの或るものは毒性、コスト、色彩及び外観の点で消費製品に使用するのには好ましくなく、限られた効用し

-17-

-711-

-18-

かもたない。また、次亜塩素酸塩に対する安定性は絶対に必要なものであるため、使用する金属イオンはこの安定性に悪影響を及ぼすようなものであってはならない。好ましいのはアルミニウム、亜鉛及びスズである。実際にはアルミニウムが最も好ましい種として使用される。

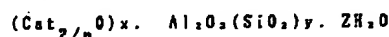
アルカリ金属錯合リン酸塩を水硬度金属イオン封鎖剤又はビルダーとして組成物中に加えてもよい。好ましい金属イオン封鎖剤はトリポリリン酸塩であるが、ピロリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩又は他の錯合リン酸塩も使用できる。組成中の金属イオン封鎖剤含量は約0.1~35重量%、より好ましくは15~25重量%である。トリポリリン酸ナトリウムのごとき金属イオン封鎖剤を、組成中への溶解限度を越える量で使用するためには、この固体が構造系によって懸濁される微細粒子の形態を有していなければならない。固体の存在は液体の粘度に影響し、適切な流動学的特性を与えるの

に必要な構造系の範囲を変化させ得る。

使用し得る他の無機ビルダーはポリリン酸、オルトリン酸、炭酸、重炭酸、セスキ炭酸及びホウ酸のナトリウム塩及びカリウム塩である。

本発明では有機洗剤ビルダーを使用することもできる。この種のビルダーは通常、下記の物質即ち、クエン酸、ニトロロトリ酢酸、フィチン酸、ポリリン酸、オキシジコハク酸、オキシジ酢酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、テトラカルボン酸のナトリウム塩及びカリウム塩、澱粉及び酸化ヘテロポリマー多糖である。クエン酸ナトリウムは特に好ましいビルダーである。

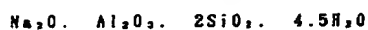
別のビルダーとして水不溶性アルミノケイ酸塩イオン交換物質を使用してもよい(例えばGB 1 473 201及び1 473 202- Henkel参照)。これらの物質は一般式



で示される結晶性又は非結晶性の物質である。

-19-

前記式中、Catはカルシウムと交換し得るn価の陽イオン(例えば Na^+ 又は K^+)を表し、xは0.7~1.5の数であり、yは1.3~4の数であり、Zは結合水含量が1重量%~28重量%になるように選択される。好ましい物質は下記の式、



で示される市販の製品Zeolite タイプAである。

本発明のより好ましい具体例では、アルカリ性源を組み合わせて用いる。アルカリ性緩衝剤としてアルカリ金属の炭酸塩を約0.1~30重量%、好ましくは5~15重量%用い得る。

約1.0~2.25の SiO_2 : Na_2O 重量比を有するアルカリ金属のケイ酸塩は、アルカリ性源として、かつ洗浄液中の厳しいアルカリ性環境から金属面及び陶器面を保護する防食剤として用い得る。このケイ酸塩は水溶液の形態でも固体の形態でも用い得、その際該塩は調製物中に好ましくは約0.1~25重量%、更に好ましくは5~10重量%存在する。

-20-

アルカリ金属の水酸化物は、アルカリ性源として、かつ液体洗剤のpH値をpH10~13に増大して次亜塩素酸塩を安定化する方法として用い得る。次亜塩素酸塩の安定化並びに消費者の安全を最大限に実現するうえで好ましいpH範囲は11~12.5である。このpH範囲を達成するべく水溶液の形態の、あるいは固体としての水酸化ナトリウムを調製物中に、典型的には約1~2.5重量%、あるいはその他の成分との兼ね合いでそれ以上用いる。

本発明で任意に用いる界面活性剤は、次亜塩素酸塩に関して十分安定であれば、皿洗い機用洗剤に通常用いるものでよい。そのような界面活性剤は低発泡型であるべきであり、なぜなら気泡は皿洗い機の洗浄機能を妨げるからである。本発明はいかなる特定の界面活性剤、あるいは界面活性剤の種類にも限定されないが、界面活性剤は次亜塩素酸塩による変質に対する安定性を有するべきである。好ましい非イオン性界面活性剤は、例えば

-21-

-712-

-22-

末端キャッピングのような適当手段によって十分な次亜塩素酸塩安定性が導入された、炭素原子8～12個を有する直鎖アルコールをランダムコポリマー中の酸化エチレンあるいは酸化プロピレンポリマーかあるいはブロックポリマーとしての酸化エチレンあるいは酸化プロピレンポリマーと結合させた縮合物である。比較的大きい酸化プロピレン対酸化エチレン比を有するこの種の界面活性剤では次亜塩素酸塩安定性が増大する。このような界面活性剤は本発明中に約0.1～25重量%、好ましくは0.1～5重量%、最も好ましくは約0.1～3重量%存在する。

高発泡性界面活性剤は好ましくは排除し、あるいは極少量のみ用いるか、また所望であれば次亜塩素酸塩に安定である有効な脱泡剤と共に用いる。本発明では発泡しにくいアニオン性界面活性剤を、特に有効な脱泡剤と組み合わせて用いることが好ましく、上記脱泡剤と共に用いると上記アニオン

性界面活性剤は次亜塩素酸塩に対しより安定となる。アニオン性界面活性剤は本発明の組成物中に約0.1～25重量%、好ましくは0.1～3重量%存在させ得る。本発明に用い得る界面活性剤の例としては、アルキルジフェニルオキサイドスルホネート；アルキルスルホネート；アルキルナフタレンスルホネート；並びに、ナトリウムアルキレンカルボキシレート分子が1個以上の末端ヒドロキシル基とエーテル結合で結合した上述のような非イオン性界面活性剤が挙げられる。

洗浄液の脱泡は、幾つかの市販脱泡剤のうちのいずれかを存在させることによって実現し得る。脱泡剤は通常の種類で、難溶性アルキルカルボキシレート、アルキルホスフェート、疎水性シリカ、シリコン脱泡剤等多くのものを用い得る。有効な脱泡剤であることに加え、用いる薬剤種は次亜塩素酸塩に対して安定でなければならない。脱泡剤は本発明組成物中に約0.1～5重量%、好ましく

-23-

は0.1～1重量%、最も好ましくは約0.1～0.5重量%の量で任意に存在させる。

アルカリ金属の次亜塩素酸塩、有効な塩素をもたらし塩素含有有機物等のような当業者に公知の安定な塩素漂白剤を、鹽、鉢、皿等から茶、コーヒーその他の食物による汚れを除去する薬剤として調製物中に存在させることも可能である。漂白剤は混合物中に約0.1～10重量%、最も好ましくは約0.1～2重量%存在させ得る。漂白剤は、当業者に良く知られた通常のものを用い得る。実質的に有効な組成物のためには、有効塩素の量は約0.1～約2重量%が望ましい。

TiO₂のような一般的でかつ安定な着色剤あるいは色素、香料その他のアジュバントも所望のように用い得るが、ただしその際、適当な粘度及び安定度を達成するべくそれらのアジュバントを調節しなければならない。

本発明の好ましい成分を、次の一覧表に掲げる。

-24-

| 成分 | 重量% (概数) |
|-----------------------|-----------|
| 膨潤性粘土 | 1～4% |
| 水溶性ポリマー | 1～3% |
| 多価イオン | 0.01～1% |
| トリポリリン酸ナトリウム | 15～30% |
| 炭酸ナトリウム | 5～15% |
| ケイ酸ナトリウム(重量比1.0～3.25) | 5～15% |
| 次亜塩素酸ナトリウム | 0.1～2.0% |
| 水酸化ナトリウム(通常) | 1～2.5% |
| 界面活性剤(任意) | 0～3.0% |
| 脱泡剤(任意) | 0～0.5% |
| アジュバント(任意) | 0～5% |
| 水 | 100%となるまで |

先に述べたナトリウムカチオンは、本発明の諸利点を損なわずに他のアルカリ金属カチオンで置き換えることができると理解されるべきである。

本発明の方法は、適正な流動学的特性を有する液体の製造にとって重要な幾つかの要素を含む。それらの要素には混合順序、原料の特性並びに処理温度が含まれる。

更に、例えば固体を添加した際の粘度ピークを排除あるいは減少することを含む、処理を大幅に簡略化する幾つかの操作についても説明する。液

-25-

-713-

-26-

体を均質化する、あるいは不溶粒子をコロイドミルで粉砕する必要が無いことは、処理に係わる本発明の重要な一利点である。

好ましい添加順序によって、構成成分同士、即ち粘土と、ポリアクリレートと、多価カチオンとを低電解質濃度水溶液中で有効に結合させることができる。その結果、過剰電解質の不在下に増粘母材が得られる。トリポリリン酸ナトリウムの一部、並びにMSAPプレミックス、界面活性剤溶液、ポリマープレミックス中の水酸化ナトリウム、着色剤等は、構成成分の混合中に存在させ得る。しかし、大量の溶液電解質は構成成分の後に添加する。電解質は、アルカリ金属のケイ酸塩及び炭酸塩並びにトリポリリン酸塩の残部によって構成される。次亜塩素酸塩漂白剤は一般的には、混合物の冷却後最後に添加する。

添加順序並びにおおよその温度範囲を次に示す。
成分 好適温度 で

| | |
|--------------------------|-------|
| 水 | 15~25 |
| 粘土 | 15~25 |
| | 40~50 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 50~80 |
| ポリマープレミックス ¹⁾ | 50~80 |
| 多価カチオン | 50~80 |
| ケイ酸ナトリウム(比2.4) | 50~80 |
| 炭酸ナトリウム | 50~80 |
| 脱泡剤 | 50~80 |
| 界面活性剤 | 50~80 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 50~80 |
| 次亜塩素酸ナトリウム | 30~30 |

¹⁾ ポリマープレミックスは、水酸化ナトリウム50%溶液をポリマー溶液と化合させて製造。

本発明液体を構成する成分同士の相互作用は、混合の早い段階に完了する。アルカリ性塩の大半を相互作用完了後に添加し、それによって溶液中の電解質濃度が高いことに起因する障害を回避することは、本発明の利点である。構成成分は、粘土、ポリマー及び多価イオン源である。構成系の展開のために重要である粘土の膨潤を相当の速度及び程度に促進するには、非常に低い電解質濃度が好ましい。STP溶解の際に粘土の一部が凝集す

-27-

る。凝集塊は、ポリマーと粘土粒子との吸着相互作用を増大するうえで望ましい。カチオンの添加は、多価金属イオン/粘土/ポリマー相互作用の有効性を高めるべく炭酸塩及びケイ酸塩の添加後に行なうべきである。

原料の添加は、混合工程の間に高粘度の期間が一切出来しないようにバランスを保って実施する。特定の相互作用が起こらないかぎり、添加順序は、物理的に溶液の形態である原料の添加を粉末の大量添加の相殺に用いるようにして決定した。

トリポリリン酸ナトリウム(STP)は2回に分けて添加する。この添加方法によって最終的なバッチの流動学的特性を、1回で全量添加した場合に比べ著しく高めることができる。

混合の容易さ、並びに最終生成物の流動学的特性及び滑らかさの決定に、原料の選択が重要な役割を演じる。トリポリリン酸塩特性は本発明方法にとって決定的である。本発明方法で用いるSTP

-28-

は、適正な粒化状態、無水晶相含量及び予水和条件をもたらす市販物質である。特に上質のトリポリリン酸ナトリウムは、低密度の粒状無水形態への媒介物であり、上記形態では無圧迫状態での嵩密度は好ましくは約0.45~0.85g/cc、より好ましくは0.50~0.8g/cc、最も好ましくは0.50~0.7g/ccである。予水和での好ましい水レベルは0.1~8.0重量%で、より好ましくは0.1~2.0重量%、最も好ましくは0.1~1.4重量%である。無水トリポリリン酸ナトリウム晶相Type Iの好ましい含量は20~80重量%で、より好ましくは25~55重量%、最も好ましくは30~50重量%である。STPの選択は、最終液体の粒子含有度並びに処理工程での混合時間の制御において主要な役割を演じる。

粘土の選択も、本発明方法の決定的要素の一つである。粘土は、冷水中に容易に分散し、かつ比較的高温の水中で急速に膨潤しなければならない。幾つかの膨潤性粘土が上記両特性を有する。これ

ら二つの処理ステップのいずれにおいても、解凝固剤が有用であり得る。

先に概略的に述べた温度パラメーターも、本発明方法の決定的要素である。混合温度を先に述べた温度から±約10℃の範囲内に制御することは、本発明方法を首尾よく実施するうえで重要である。水温を低く維持する(15~25℃)ことによって粘土の分散が容易となる。温度を40~50℃に上げると粘土の膨潤速度が増大し、従って混合時間が短縮される。STPの急激な水和並びに反応時の発熱に備え、STPはこの温度で添加する。発熱によって、混合物の温度は約5℃上昇する。約85℃が最高温度で、本発明方法での臨界値であり、この温度を実質的に超過することは最終生成物の粘度及び流動学的特性に悪影響を及ぼす。混合物は、実質を最小限にするべく次亜塩素酸塩添加前に冷却するべきである。

冷却速度は最終生成物の流動学的特性に大きく

影響する。冷却が遅すぎる(約0.5℃/min未満)と粘度の低すぎる最終生成物がもたらされる。次亜塩素酸塩添加の好ましい温度は、約30℃以下である。

本発明方法の最も重要な利点の一つは、一様でかつ滑らかな、粗い粒子を含有しない生成物を得るのに、生成物を均質化し、あるいは粉碎する必要が無いことである。このことは大規模処理の、時間が掛かり、かつ時に面倒なステップの排除を可能にするので有利である。プラント規模での均質化には高価な設備が必要であり、そのような設備は保守のためのダウンタイムをしばしば必要とし得る。本発明方法の幾つの特徴が、均質化の排除に寄与する。第一に、低電解質環境での粘土の分散及び膨潤が、均質化において多大に付与されるような機械的エネルギー及び剪断応力が存在しなくとも高い構成効率をもたらす。第二に、微細に分散したトリポリリン酸塩ヘキサヒドレート

-31-

結晶の生成を促進する無水トリポリリン酸塩を混合工程の早い段階に用いる点が有利である。無水トリポリリン酸塩をバッチの最後に用いると、リン酸塩は溶解して、初めに生成された、微細に分割された核上に再結晶しなければならない。

従って、本発明の方法は通常、

- (a) ポリマー、膨潤性粘土及び多価イオンを過剰電解質の不在下に結合させて、水性ベースに分散した増粘母材を製造すること、
- (b) ビルダグー及びアジュバントを添加してスラリーを形成すること、
- (c) スラリーを冷却すること、及び
- (d) スラリーに有効塩素源を混合しつつ添加すること

から成る。

本発明の具体例を、本発明の範囲を限定しない以下の実施例によって更に詳述する。本明細書並びに特許請求の範囲各項で言及した部、パーセン

-32-

テージ及び比は、特に断らないかぎり総て重量に基づく。

実施例1

自動皿洗い機用洗剤の3種類の配合物を以下に示す。これらの配合物と同一の活性物質含有量を含んでいるが、構造付与系が異なり、(1)はクレーのみ、(2)はクレーとポリマー、(3)はクレー、ポリマー及び金属イオン(アルミニウム)を含有している。以下に示す手順は、クレー、ポリマー及びアルミニウムイオンを含有する配合物(3)に関するものである。

表1

| 成分 | 配合物中の重量% | | |
|-----------------------------|----------|------|-----|
| | (1) | (2) | (3) |
| Gelwhite GP ¹ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Acrysol A-3 ² | ---- | 2.0 | 2.0 |
| 水酸化ナトリウム | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| 硫酸アルミニウム.18H ₂ O | ---- | ---- | 0.2 |

-33-

-715-

-34-

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| トリポリリン酸ナトリウム | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| 炭酸ナトリウム | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| ケイ酸ナトリウム($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比2.4:1) | 6.48 | 6.48 | 6.48 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 9.38 | 9.38 | 9.38 |
| 次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素量) | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 水 | 残余 | 残余 | 残余 |
| | 100.0% | 100.0% | 100.0% |

1: Gelwhite GPはSouthern Clay, Inc.から市販されている膨潤性ナトリウムモンモリロナイトクレーの商品名である。

2: Acrysol A-3はRohm & Haas Companyから市販されている分子量190,000のアクリル酸ホモポリマーの商品名である。

容量2ℓのステンレス鋼ビーカーに739.4gの蒸留水を25℃で加えた。機械的攪拌機で攪拌及び剪断作用を加えながら40gのGelwhite GPをゆっくりと断続投入し、スラリーを形成した。スラリーが均質且つ滑らかになった後、攪拌を続けながら80℃

に加熱した。50%水酸化ナトリウム溶液48gと予備混合した25%固体(溶質)溶液の形態の160gのAcrysol A-3をスラリーに加え、ポリマーを中和した。10～15分間攪拌を続けた後、混合物に4gの硫酸アルミニウム・18水和物を加え、更に10分間攪拌した。残りの成分は表1に列挙した順序で加え、各成分を添加する間に5～10分間の攪拌時間を設けた。スラリーに240gの顆粒状無水トリポリリン酸ナトリウム、140gの顆粒状100メッシュ炭酸ナトリウム、及び2.4:1の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比を有する274.8gの47重量%ケイ酸ナトリウム溶液を加えた。次に、187.2gの顆粒状無水トリポリリン酸ナトリウムを加えた。次に混合物を30℃に冷却した。次に、12%の有効塩素量を有するトリポリリン酸ナトリウム溶液166.6gを加え、混合物を10～15分間激しく攪拌して均質にした。

形成された自動皿洗い機用洗剤はオフホワイト色のチキソトロピー不透明液体であった。コンシ

-35-

ステンシーは、所定の降伏点を有する滑らかなクリーム状液体に相当した。Haake Rotovisco RV100を使用して降伏点及び粘度データを収集した。測定は約15 sec^{-1} /minの均一に増加する速度で行った。混合してから24時間後に配合物を試験し、3種類の配合物について表2に示すような結果を得た。

表2

3種類の配合物の流動学的比較

25℃で測定した粘度(パスカル秒)

| | (1) | (2) | (3) |
|--------------------|-----|-----|-----|
| 5 g^{-1} | 5.4 | 8.3 | 9.2 |
| 21 g^{-1} | 1.8 | 2.7 | 2.8 |

25℃で測定した降伏点(パスカル)

| (1) | (2) | (3) |
|-----|------|------|
| 2.2 | 15.6 | 29.0 |

実施例 II

実施例 I と異なる方法を使用して調製した自動

-36-

皿洗い機用洗剤液の2種類の配合物を以下に示す。これらの配合物はいずれも本発明の基本的成分を含有しているが、ポリマー分子量が異なる。以下に記載する手順はAcrysol A-3を含有する配合物(4)に関するものである。

表3

| 成分 | (4) | (5) |
|--|------|------|
| Gelwhite GP ¹ | 2.0 | 2.0 |
| トリポリリン酸ナトリウム(無水) | 10.0 | 10.0 |
| 水溶性ポリマー ² | | |
| Acrysol A-3 | 2.0 | |
| Acrysol LHM-45N | | 2.0 |
| 水酸化ナトリウム | 1.2 | 1.2 |
| 硫酸アルミニウム・18H ₂ O | 0.2 | 0.2 |
| ケイ酸ナトリウム($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比2.4:1) | 8.38 | 8.38 |
| 炭酸ナトリウム | 6.0 | 6.0 |
| 脱泡剤 ³ | 0.18 | 0.18 |
| 界面活性剤 ⁴ | 0.36 | 0.36 |

-37-

-716-

-38-

| | | |
|-------------------|-------|-------|
| トリポリリン酸ナトリウム(無水) | 10.0 | 10.0 |
| 次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素量) | 1.0 | 1.0 |
| 水 | 残余 | 残余 |
| 合計: | 100.0 | 100.0 |

1: Gelwhite GPは、Southern Clay, Inc.から市販されている解凝固ナトリウムモンモリロナイトクレーの商品名である。

2: Acrysol A-3及びAcrysol LNM-45Nは、Rohm and Haas Companyから市販されている夫々分子量190,000及び4500のアクリル酸ホモポリマーの商品名である。

3: これらの配合物で使用した脱泡剤はOccidental Chemicalから「ハイモノグレード」として市販されているステアリル酸ホスフェートである。

4: 使用した界面活性剤はDowfax 2A-1(Dow Chemicalの商品名)である。

蒸留水(113.32g)を容量1Lのステンレス鋼ビーカーに20℃で取容した。機械的攪拌機により攪拌

及び剪断作用を与えながら8gのGelwhite GPを水にゆつくりと篩別投入し、スラリーを形成した。スラリーが均質で滑らかになった後、攪拌し続けながら45℃に加熱した。スラリー中に40gの顆粒状無水トリポリリン酸ナトリウムを加え、混合物が均質になった後に温度を55℃に上げた。次に、25%固体(溶質)溶液の形態の32gのAcrysol A-3を9.8gの50重量%水酸化ナトリウム溶液と予備混合し、ポリマーを中和してpHを調整した。次に、中和したアルカリ性ポリマー予備混合物をスラリーに加えた。5分間攪拌後、0.8gの硫酸アルミニウム・18H₂Oを混合物に加え、10分間攪拌した。残りの成分は表3に列挙した順序で夫々5~10分間隔で加えた。SiO₂/Na₂Oの比が2.4:1の47.1重量%ケイ酸ナトリウム溶液71.12gをスラリーに加えた。次に24gの炭酸ナトリウムを加えた後、水中のステアリル酸ホスフェートの2.6重量%予備混合物24.84gを加えた。次に、3.2gのDowfax 2A-1界面

-39-

活性剤(45%活性)を加えた。最後に、別途の40gの顆粒状無水トリポリリン酸ナトリウムを加え、混合物が均質になるまで攪拌した。次に混合物を30℃まで冷却し、12%の有効塩素量を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液33.32gを加えた。次に、均質になるまで混合物を約5分間攪拌した。

形成された自動皿洗い機用洗剤は所定の降伏点を有するオフホワイト色のチキソトロピー不透明液体であった。降伏点及び粘度データはHaake Rotovisco RV100を使用して収集した。測定は約15s⁻¹/minの均一に増加する速度で行った。混合から24時間後に配合物を試験し、表4に示すような結果を得た。

表4

2種類の配合物を流動学的比較

25℃で測定した粘度(パスカル秒)

| | (4) | (5) |
|------------------|------|-----|
| 5s ⁻¹ | 11.4 | 2.3 |

-41-

-40-

| | 2.7 | 1.2 |
|-------------------|-----|-----|
| 25℃で測定した降伏点(パスカル) | (4) | (5) |
| | 50 | 19 |

適当な精造を得るためには分子量範囲が高いほうが好適であることは自明である。また、配合物(4)は実施例Iの調合物(3)に類似しているが、配合物(4)のほうが降伏点は遥かに高いことも銘記されよう。この再現可能な相違は、混合プロセス及び順序に加えた変更に起因するものであると考えられる。

表5は数種類の金属イオンが本発明の自動皿洗い機用液体の降伏点に及ぼす効果を、金属塩を含まない対照に比較して示したものである。この対照は別に処理したが、実施例Iの配合物(2)と密接に相関していることが認められる。塩のレベルを0.2重量%としてこれらの金属カチオンを加えると、粘度及び降伏点が増進することが認められ

-717-

-42-

る。各配合物の組成は、硫酸アルミニウムの代わりに特定の金属塩を使用した以外は実施例 I の配合物 (3) と同一である。

表5

降伏点及び粘度(25℃)に対する金属カチオンの効果

| 金属塩 | カチオン | 降伏点(Pa) | 粘度(Pa.s) | | エンハンスメント係数 |
|----------------------------|---------|---------|------------------|-------------------|------------|
| | | | 5g ⁻¹ | 21g ⁻¹ | |
| なし | --- | 16.4 | 8.3 | 2.7 | --- |
| 塩化亜鉛 | Zn(II) | 23.2 | 9.5 | 3.4 | 4.1 |
| 臭化銅 | Cu(II) | 30.9 | 9.3 | 3.1 | 5.4 |
| 硫酸クロム | Cr(III) | 17.5 | 11.0 | 4.0 | 3.1 |
| 硫酸7#ミウA.18H ₂ O | Al(III) | 29.0 | 9.2 | 2.8 | 5.1 |
| 塩化アルミニウム | Al(III) | 21.3 | 10.0 | 4.2 | 3.7 |
| 塩化錫5H ₂ O | Sn(IV) | 32.2 | 10.3 | 3.8 | 5.8 |

エンハンスメント係数なる用語は、本発明の組み合わせを精造付与剤として使用する場合に生じる降伏点(YP)の増加を説明するために使用した。

-43-

以下に計算する。

| | 混合物の降伏点 (パスカール) | 各降伏点の和 (パスカール) | エンハンスメント係数 |
|---|--------------------|-------------------|--------------------------|
| 2%クレ-、2%ポリマー、 0.2%カチオン(Al ⁺⁺⁺) | 29.0 | 5.7 | $\frac{29.0}{5.7} = 5.1$ |
| 2%クレ-、2%ポリマー、 0.8%カチオン(Al ⁺⁺⁺) | 39.8 | 5.7 | $\frac{39.8}{5.7} = 6.9$ |
| 2%クレ-、2%ポリマー、 0.1%カチオン(Zn ⁺⁺) | 23.2 | 5.7 | $\frac{23.2}{5.7} = 4.1$ |

表6は金属塩濃度の変化の効果を示す。塩の含有量が増加し、これに伴ってカチオン含有量が増加すると、表中の組成物の降伏点及び粘度は増加する。この組成物は、塩含有量及び水の含有量を100%に達するまでとした以外は実施例 I の配合物 (3) と同様である。混合してから1週間後にこれらの試料を試験した。エンハンスメント係数は表5と同様に計算した。

表6

-45-

係数は、3成分の組み合わせを含む試料の降伏点を、クレ-、ポリマー及び多価金属カチオンを別々に含有する試料の降伏点の合計で除することにより計算した。

$$\text{エンハンスメント係数} = \frac{\text{試料のYP}}{1\text{のYP} + 2\text{のYP} + 3\text{のYP}}$$

金属カチオンポリマー/クレ-の組み合わせを含む本発明の組成物のYPを測定し、上記に示した。各成分のYPは以下に示す。

各成分の降伏点

| 重量% | (1) | (2) | (3) |
|-------------------|-----|-----|-----|
| クレ- | 2.0 | 0 | 0 |
| ポリマー(Acrscol A-3) | 0 | 2.0 | 0 |
| 金属カチオン | 0 | 0 | 0.2 |
| 降伏点(パスカル) | 2.2 | 3.5 | 0.0 |

個々の降伏点の合計は従って5.7パスカルである。

数種類の典型的な例のエンハンスメント係数を

-44-

降伏点及び粘度(25℃)に対するカチオン濃度の効果

| 硫酸7#ミウA.18H ₂ O (重量%) | 降伏点(Pa) | 粘度(Pa.s) | | エンハンスメント係数 |
|-------------------------------------|---------|------------------|-------------------|------------|
| | | 5g ⁻¹ | 21g ⁻¹ | |
| 0.00 | 16.4 | 8.3 | 2.7 | 2.9 |
| 0.05 | 20.8 | 8.9 | 3.1 | 3.6 |
| 0.10 | 19.3 | 9.1 | 3.2 | 3.4 |
| 0.20 | 29.0 | 9.2 | 2.8 | 5.1 |
| 0.40 | 32.8 | 12.4 | 3.7 | 5.8 |
| 0.60 | 33.8 | 13.4 | 5.1 | 5.9 |
| 0.80 | 39.8 | 13.5 | 4.8 | 6.9 |
| 1.0 | 54.7 | 19.0 | 8.8 | 9.8 |

本発明の自動皿洗い機用洗剤中に多価金属カチオンが存在していると、クレ-ポリマー単独の場合に比較して次亜塩素酸塩の安定性が改良される。金属イオンが存在しているとき、時間の関数としての次亜塩素酸塩の分解速度は減少する。滴定により次亜塩素酸塩の濃度を監視することにより、試料の次亜塩素酸塩安定性を測定した。これ

-718-

-46-

を有効塩素量%として表す。表7は各種の温度で保存した試料の有効塩素量含有量を示す。同表に示した配合物はクレ-構造付与剤(1)、クレ-ポリマー構造付与剤(2)、及びクレ-ポリマー-アルミニウム(Ⅲ)構造付与剤(3)を含有しており、実施例Ⅰの配合物と同一である。クレ-により構造付与した自動皿洗い機用液体は一般に次亜塩素酸塩安定であると見なされる。配合物(3)を含有する多価金属カチオンはクレ-により構造付与した配合物(1)の次亜塩素酸塩安定性に近付くことが認められる。

表7

各種の温度の次亜塩素酸塩安定性
有効塩素量%

| 配合物 | 初期 | 第1週 | 第2週 | 第3週 | 第4週 |
|-------|------|------|------|------|------|
| (40℃) | | | | | |
| (1) | 1.00 | 0.91 | 0.87 | 0.84 | 0.81 |
| (2) | 1.00 | 0.78 | 0.62 | 0.60 | 0.51 |

-47-

| | |
|-------------------|------|
| TiO ₂ | 0.2 |
| 脱泡剤(ステアリン酸ホスフェート) | 0.16 |
| 水 | 残余 |
| | 100% |

実施例Ⅳ

典型的な8kgバッチに適合する混合順序、原料選択及び温度パラメーターを使用する好適プロセスについて記載する。実施例Ⅱの配合物4を使用した。表8は成分を好適添加順序で列挙したものである。各成分の添加温度及び混合時間も示した。混合時間は8kgバッチに典型的なものであって、プロセスにある程度の化学的/物理的変更を要するという意味でのみ限定的である。

表8

| 成分 | 温度(℃) | 時間(分) | 注 |
|----------------|-------|-------|---------------|
| 蒸留水 | 17 | 0 | 初期 |
| Gelwhite GPクレ- | 17 | 15 | 激しい攪拌によりクレ-分散 |
| | 45 | 30 | 加熱によりクレ- |

-48-

(3) 1.00 0.91 0.83 0.79 0.73

(50℃)

| | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|
| (1) | 1.00 | 0.80 | 0.68 | 0.58 | 0.51 |
| (2) | 1.00 | 0.68 | 0.33 | 0.22 | 0.13 |
| (3) | 1.00 | 0.74 | 0.59 | 0.49 | 0.40 |

実施例Ⅲ

実施例Ⅱと同様にして次の配合物を調製した。

| | 重量% |
|-----------------------------|------|
| カルシウムベントナイトクレ- | 2 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 20 |
| 炭酸ナトリウム | 6 |
| ポリアクリル酸(平均分子量190,000) | 1.5 |
| 水酸化ナトリウム | 1.23 |
| ケイ酸ナトリウム(比2.4:1) | 8.1 |
| 次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素量) | 1.0 |
| 硫酸アルミニウム.18H ₂ O | 0.2 |

-48-

| | 時間 | STP発熱及び加熱 |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------|
| トリポリリン酸ナトリウム 53 45 | (FMC CorporationのHysorb) | |
| ポリアクリレート予備混合物 53 10 | (下記に記載) | 高温添加 |
| 硫酸アルミニウム.18H ₂ O 58 10 | | |
| ケイ酸ナトリウム 53 4 | (比2.4、47%溶液) | |
| 炭酸ナトリウム 49 14 | | 発熱 |
| 脱泡剤予備混合物 53 5 | | |
| Dowfax 2A-1 53 3 | (Dow Chemicalの45%溶液) | |
| トリポリリン酸ナトリウム 56 60 | (FMC CorporationのHysorb) | |
| | 30 20 | 冷却 |
| 次亜塩素酸ナトリウム 25 10 | (有効塩素量12.0%) | |

アンカーブレード及びディスパーサーブレードを備える容量約2ガロンのVersamix(Charles Ross and Sons, Inc.)を使用して、上記成分を含む自

-719-

-50-

動血洗い機用液体のバッチを調製した。

まず最初に2つの予備混合物を調製した。

840gのAcrysol A-3 25%溶液に192gの水酸化ナトリウム50%液を攪拌下に加えることによりポリマー予備混合物を調製した。この予備混合物の温度を70℃未満に維持し、変色を最小にした。この混合物を故意に過剰中和し、pHを約12.9とした。こうして調製した予備混合物は高温又は低温のいずれかに維持されたスラリーバッチに加えることができる。

25℃の水中でステアリル酸ホスフェートを均質化することにより2.8重量%脱泡剤予備混合物を調製した。使用したステアリル酸ホスフェートはOccidental Chemical Companyから市販されている「ハイモノグレード」であり、モノステアリル及びジステアリル酸ホスフェートの混合物とした。あるいは、従来の高速攪拌を使用して70℃で脱泡剤予備混合物を調製してもよい。

-51-

ニウム $18H_2O$ を結晶粉末として加え、約10分間混合した。

ケイ酸塩、炭酸塩、脱泡剤予備混合物及び界面活性剤をスラリーに段階的に添加混合した。比2.4 ($SiO_2:Na_2O=2.4:1$)のケイ酸ナトリウム(PPG)の47重量%溶液1422.4gを加えた。グレード100中密度アッシュの炭酸ナトリウム(Monsanto Company)480gを加えた。脱泡剤予備混合物616gを加えた。Dowfax 2A-1(Dow)界面活性剤640gを45重量%溶液として加えた。各成分の添加は約10分間隔で行い、十分な混合を確保できるようにした。

混合物の温度を50～55℃に維持した。別途に準備したトリポリリン酸ナトリウム800gを加えた処、約4℃の発熱が生じた。この2度目のSTPの添加が完了したらディスパーサーブレードの速度を約200rpmに下げ、液体の過剰剪断を阻止した。STP顆粒が実質的に水和するまで(約45～60分間)混合物を攪拌した。次に混合物を攪拌下に30℃まで冷

容量4Lのステンレス鋼ビーカーに2286.4gの蒸留水を17℃で加えた。機械的攪拌機を使用して水を激しく攪拌した。次に160gのCelwhite Cpを水に篩別投入した。こうして形成したクレースラリーを約15分間激しく攪拌した後、Versamixに移した。アンカーブレードを13rpm、ディスパーサーブレードを500rpm～800rpmで回転させた。Versamixジャケットに蒸気を当ててスラリー温度を45℃に上昇させた。この温度を約30分間維持した後、スラリーがやや増粘したようににみえたので、800gの顆粒状無水トリポリリン酸ナトリウムを漸次且つ均一に加え、塊の形成を阻止した。STPの添加後に約6℃の発熱が認められた。スラリー温度を約55～60℃に調整し、45～60分間攪拌を続けてスラリーから顆粒状非水和STPを除去した。

次に、まだ高温のスラリーに別途調製したポリマー予備混合物を加え、10分間混合した。次に塊の形成を避けながらスラリーに160gの硫酸アルミ

-52-

加した。これらの条件下で約20分後に粘度が増加した。

次に12.0%の有効塩素量を有する次亜塩素酸塩溶液666.4gを加え、バッチの均質性が得られるように約10分間混合した。こうして調製したバッチは実施例Ⅱの配合物(4)と同様の好適な流動学的特性を有することが認められた。

出願人 スニリーパーナムロービ
・ベンゾートシャープ
代理人 弁理士 川 口 義 雄
代理人 弁理士 中 村 至
代理人 弁理士 船 山 武

-53-

-720-

-54-

第1頁の続き

| ⑨Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|--|----------------------|---|
| // (C 11 D 7/60 7:10 7:16 7:14 7:54 7:06) | | 7614-4H 7614-4H 7614-4H 7614-4H 7614-4H |
| ⑫発 明 者 | デイビッド・ジョン・ ラング | アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク、オシニング、ヤテス・ アベニュー・2 |
| ⑫発 明 者 | ローズマリ・マーガレ ット・シスコ | アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー、ハツケンサック、 ムーナチエ・ロード・15 |